

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭55-44830

⑫ Int. Cl.³
 B 41 M 5/12

識別記号
 103

序内整理番号
 6609-2H

⑬ 公開 昭和55年(1980)3月29日
 発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑭ 感圧複写紙

⑮ 特 願 昭53-117983

⑯ 出 願 昭53(1978)9月27日

⑰ 発明者 宮沢義栄

東京都北区王子6丁目2番30号
 保土谷化学工業株式会社中央研
 究所内

⑰ 発明者 本橋克一

東京都北区王子6丁目2番30号
 保土谷化学工業株式会社中央研
 究所内

⑰ 発明者 原田悦夫

東京都北区王子6丁目2番30号
 保土谷化学工業株式会社中央研
 究所内

⑰ 発明者 加藤肇

富士宮市大中里200番地富士写
 真フィルム株式会社富士宮工場
 内

⑰ 出願人 保土谷化学工業株式会社

東京都港区虎ノ門1丁目4番2
 号

⑰ 出願人 富士写真フィルム株式会社
 南足柄市中沼210番地

⑰ 代理人 弁理士 深沢敏男

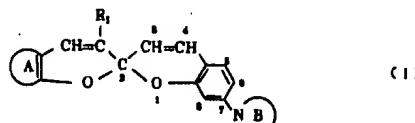
明 細 告

1. 発明の名称

感圧複写紙

2. 特許請求の範囲

1. 一般式



(式中、R₁は水素原子、低級アルキル基またはフ
 エニル基を示し、かつR₁が低級アルキル基である
 場合該アルキル基の末端の炭素原子は3位の炭素
 原子と結合し5～6員環を形成していてもよく、
 (A)はベンゼン核またはナフタレン核を示し、
 -NB-はピロリジニル基、ピペリジノ基またはモ
 ルホリノ基を示す。)で表わされるフー電換ース
 ピロビラン誘導体を色素前駆体として用いること
 を特徴とする感圧複写紙。

3. 発明の詳細な説明

本発明はスピロビラン誘導体を発色剤として用
 いる感圧複写紙に関する。さらに詳細には、本発
 明はフー電換ースピロビラン誘導体を発色剤とし
 て用いる感圧複写紙に関する。このフー電換ース
 ピロビラン誘導体は大気中において安定な無色ま
 たは僅かに着色している固体であり、酸性物質と
 接触すると直ちに濃青色の色素を形成する色素前
 駆体である。

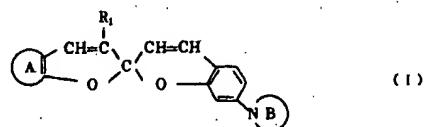
従来、公知のフー電換ースピロビラン誘導体で
 ある色素前駆体としては特開昭49-44027
 号、特開昭50-1746号、特開昭50-10816
 号、特開昭50-18111号、特開昭50-
 156813号、特開昭51-26932号および
 米国特許第4,029,677号などに開示さ
 れている。これらのフー電換ースピロビラン誘導
 体は感圧複写紙、感熱紙、感熱複写紙および通電
 記録紙などの記録紙用色素前駆体として用いられ
 ている。特開昭49-44027号、特開昭50
 -10816号および特開昭51-26932号

に開示されているフー置換ースピロビラン誘導体において7位の置換基はジ低級アルキルアミノ基である。このフー置換アルキルアミノースピロビラン誘導体は大気中に数週間放置すると着色してくるし、また同時にわずかに昇華するし、さらにまた市販上質紙と接触させておくと上質紙面に発色した色素が生成され、上質紙面を汚染するなどの欠点を有している。この汚染は感圧複写紙として用いる際に重大な欠点となる。すなわち、感圧複写紙の複写紙面に複写を必要とする箇所のみに活性白土、カオリンなどの活性粘土物質、コハク酸、サリチル酸などの有機酸の金属塩、フェノール誘導体などの活性有機化合物を散布、たとえばスポット印刷した複写紙を用いた際にスポット印刷面以外の箇所においても発色した色素が生成される。特開昭50-135111号および特開昭50-136513号に開示されているフー置換ースピロビラン誘導体において7位の置換基はジベンジルアミノ基またはN-低級アルキル-N-フェニルアミノ基である。これらのフー置換アミ

-3-

ノースピロビラン誘導体は大気中ににおいて安定であり、かつ耐昇華性にすぐれているが、一方感圧複写紙に用いられているジベンジルトルエン、ジアルキルナフタレンなどの溶剤に対する溶解性が前記フー置換アルキルアミノースピロビラン誘導体に比し劣り、実用上充分な溶解性を有していない。

本発明者らは、上記欠点のないフー置換ースピロビラン誘導体について研究した結果、本発明を完成した。すなわち本発明は、次の一般式



(式中、R₁は水素原子、低級アルキル基またはフェニル基を示し、かつR₁が低級アルキル基である場合該アルキル基の末端の炭素原子は5位の炭素原子と結合し5~6員環を形成してもよく、Aはベンゼン核またはナフタレン核を示し、

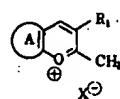
-4-

-N.B. はビロリジニル基、ビペリジノ基またはモルホリノ基を示す。)で表わされるフー置換ースピロビラン誘導体を発色剤として用いる感圧複写紙である。

上記一般式(I)で表わされるフー置換ースピロビラン誘導体は大気中ににおいて安定な無色または僅かに着色している固体であり、上質紙面を汚染することなく、感圧複写紙に用いられている溶剤に対する溶解性はすぐれであり、さらに発色させた色素の耐光性、耐熱性などにすぐれている。

本発明で用いる上記一般式(I)で表わされるフー置換ースピロビラン誘導体は公知の下記1、2または3の方法で製造される。

1. 一般式

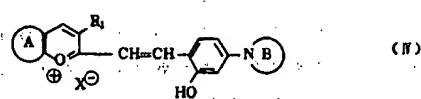


-5-

(式中、R₁およびAは一般式(I)で定義したものと同じ意味を示し、X[⊖]はアニオンを示す。)で表わされるビリリウム塩と一般式



(式中、-N.B. は一般式(I)で定義したものと同じ意味を示す。)で表わされる2-ヒドロキシ-4-置換-ベンズアルデヒドをアルコール、トルエン、塩化ベンゼンなどのような揮発性有機不活性溶剤中で、塩化亜鉛、りん酸、水酢酸などのような酸性物質またはビリシン、トリエチルアミンなどのような塩基性物質を触媒として用い、あるいは用いることなく20~120℃の温度で1~10時間反応させ、一般式



-6-

5. 一般式



(式中、R₁、Ⓐ および -NB は一般式(I)で定義したものと同じ意味を示し、X[⊖] は一般式(I)で定義したものと同じ意味を示す。)で表わされるステリル化合物とし、これを塩基性物質で処理することにより一般式(I)で表わされるフー置換-スピロビラン誘導体を製造する。必要ならばトルエン、塩化ベンゼンなどの有機溶剤から再結晶する。

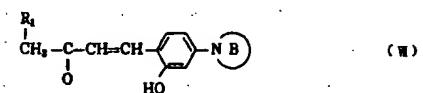
2. 一般式



(式中、R₁ および Ⓐ は、一般式(I)で定義したものと同じ意味を示す。)で表わされるビニルメチルケトン化合物と一般式(I)で表わされる2-ヒドロキシ-4-置換-ベンズアルデヒドとを上記1と同様に反応させ、処理することにより一般式(I)で表わされるフー置換-スピロビラン誘導体を製造する。

-7-

-8-



(式中、R₁ および -NB は一般式(I)で定義したものと同じ意味を示す。)で表わされるステリルケトン化合物とを上記1と同様に反応させ、処理することにより一般式(I)で表わされるフー置換-スピロビラン誘導体を製造する。上記5種類の製造法のうち特に好ましいのは上記1の方法である。

本発明において使用される上記一般式(I)で表

わされるビリリウム塩の代表的なものとしては、2-メチル-ベンゾビリリウム塩、2,3-ジメチル-ベンゾビリリウム塩、2-メチル-3-エチル-ベンゾビリリウム塩、2-メチル-3-フェニル-ベンゾビリリウム塩、2-メチル-ナフト-1-ビリリウム塩、2,3-ジメチル-ナフト-1-ビリリウム塩、2,3-テトラメチレン-ベンゾビリリウム塩、2,3-トリメチレン-ナフト-1-ビリリウム塩および2,3-テトラメチレン-ナフト-1-ビリリウム塩などがある。上記ビリリウム塩の形としては塩化物、バーカロレートなどが好ましい。

また本発明において使用される上記一般式(I)で表わされる2-ヒドロキシ-4-置換ベンズアルデヒドとしては2-ヒドロキシ-4-ビロリジニル-ベンズアルデヒド、2-ヒドロキシ-4-ビペリジノ-ベンズアルデヒドおよび2-ヒドロキシ-4-モルホリノ-ベンズアルデヒドである。

-9-

-10-

本発明において使用される上記一般式(V)で表わされるビニルメチルケトン化合物の代表的なものとしては、メチル-(2-ヒドロキシステリル)-ケトン、メチル-(2-ヒドロキシ-2-メチルステリル)-ケトン、メチル-(2-ヒドロキシ-2-フェニルスチリル)-ケトン、メチル-(2-ヒドロキシ-2-ナフチルアルデヒド)-ケトンがある。

本発明において使用される上記一般式(VII)で表わされる2-ヒドロキシアルデヒドとしては、2-ヒドロキシ-ベンズアルデヒド、2-ヒドロキシ-1-ナフトアルデヒドである。

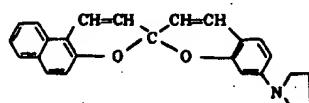
さらに、本発明において使用される上記一般式(V)で表わされるステリルケトン化合物の代表的なものとしては、メチル-(2-ヒドロキシ-4-ビロリジニルスチリル)-ケトン、ベンジル-(4-ビロリジニルスチリル)-ケトン、ベンジル-(4-モルホリノスチリル)-ケトンなどがある。

次に合成例をあげて本発明で発色剤として使用される、フー置換-スピロビラン誘導体について

説明する。

合成例 1 化合物 [41] の合成

2-メチル-ナフト[2,1-b]ビリリウム塩化鉄酸塩 1.25 g と 2-ヒドロキシ-4-ビロリジニル-ベンズアルデヒド 0.5 g をエタノール 150 mL 中に加え、還流温度で 2 時間反応させた後、室温まで冷却し、析出してくる暗青緑色の染料塩をろ別した。次にこの染料塩を水 150 mL、2.8% アンモニア水 2.5 mL、トルエン 500 mL の混合液の中に加え、5 時間攪拌し、トルエン層を分液により採取した。このトルエン層を水洗し、カーボン処理し、トルエンを留去し、得られた残留物を酢酸-エーテルで再結晶することにより下記式



で表わされる、2-ビロリジニル-スビロー[2H

-11-

特開昭55-44830(4)

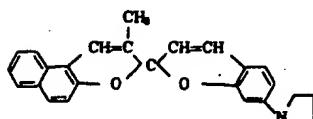
-1-ベンゾピラン-2,3'--(5H)-ナフト[2,1-b]ビラン]の淡黄色結晶 1.50 g (m.p. 152 ~ 153°C) が得られた。この化合物の元素分析値は、次の通りであり誤差の範囲内で一致した。

	C (%)	H (%)	N (%)
理論値	81.72	5.74	5.61
実測値	81.61	5.68	5.62

合成例 2 化合物 [42] の合成

2,3-ジメチル-ナフト[2,1-b]ビリリウム塩化鉄酸塩 2.05 g と 2-ヒドロキシ-4-ビロリジニル-ベンズアルデヒド 0.5 g とをエタノール 150 mL 中に加え、還流温度で 2.5 時間反応させた後、室温まで冷却し、析出してくる暗青緑色の染料塩をろ別した。この染料塩を実施例 1 と同様に処理することにより下記式

-12-



で表わされる、2-メチル-2-ビロリジニル-スビロー[2H-1-ベンゾピラン-2,3'-(5H)-ナフト[2,1-b]ビラン]の白色結晶 1.60 g (m.p. 172 ~ 173°C) が得られた。この化合物の元素分析値は次の通りであり、誤差の範囲内で一致した。

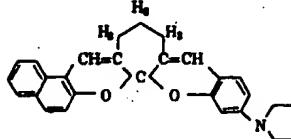
	C (%)	H (%)	N (%)
理論値	81.64	4.08	3.67
実測値	81.91	4.02	3.69

合成例 3 化合物 [43] の合成

2,3-テトラメチレン-ナフト[2,1-b]ビリリウム塩化鉄酸塩 1.65 g と 2-ヒドロキシ-

4-ビロリジニル-ベンズアルデヒド 0.5 g とを

メタノール 150 mL 中に加え、還流温度で 1 時間反応させた後、室温まで冷却し、析出してくる暗青色の染料塩をろ別した。この染料塩を実施例 1 と同様に処理することにより下記式



で表わされる、2,3-テトラメチレン-2-ビロリジニル-スビロー[2H-1-ベンゾピラン-2,3'-(5H)-ナフト[2,1-b]ビラン]の淡黄色結晶 1.05 g (m.p. 191 ~ 192°C) が得られた。この化合物の元素分析値は、次の通りであり誤差の範囲内で一致した。

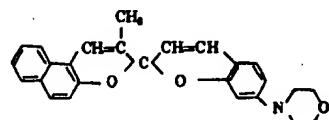
-13-

ビロ[2H-1-ベンゾビラン-2,3'-(3H)-
ナフト[2,1-b]ビラン]の淡黄色結晶 151
g (m.p. 151~155°C) が得られた。この化
合物の元素分析値は次の通りであり、誤差の範囲
内で理論値と一致した。

	C (%)	H (%)	N (%)
理論値	82.55	6.18	3.44
実測値	82.47	6.20	3.41

合成例4 化合物〔4-4〕の合成

2,3-ジメチルナフト[2,1-b]ビリリウム
塩化鉄酸塩 2.05 g と 2-ヒドロキシ-4-モ
ルホリノーベンズアルデヒド 2.6 g とをエタノ
ル 150 mL 中に加え、還流温度で 2 時間反応させ
た後、室温まで冷却し、析出してくる暗青色の
染料塩をろ別した。この染料塩を実施例1と同様
に処理することにより下記式



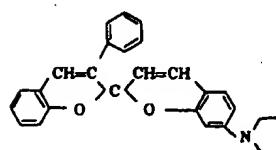
で表わされる。2-メチル-2-モルホリノース

-15-

合成例5 化合物〔4-5〕の合成

2-メチル-3-フェニル-2-エニル-ベンゾビリリウム
塩化鉄酸塩 2.10 g と 2-ヒドロキシ-4-ビロ
リジュル-ベンズアルデヒド 2.5 g とを水酢酸
50 mL 中に加え、還流温度で 2 時間反応させた後、
室温まで冷却して析出してくる暗青色の染料塩を
ろ別した。この染料塩を実施例1と同様に処理す
ることにより、下記式

-16-



りー式(1)で表わされる、7-置換-2-スピロビ
ラン誘導体を製造した。それらの融点ならびに結
晶の外観を表-1に示した。

で表わされる、3'-フェニル-7-ビロリジニル
2,2'-スピロビー〔2H-1-ベンゾビラン〕の
淡黄色結晶 150 g (m.p. 175~177°C) が
得られた。この化合物の元素分析値は次の通りで
あり、誤差の範囲内で理論値と一致した。

	C (%)	H (%)	N (%)
理論値	82.42	5.89	3.56
実測値	82.50	5.92	3.61

合成例6 化合物〔4-6〕~〔4-13〕の合成

一般式(1)で表わされるビリリウム塩と、一般
式(2)で表わされる2-ヒドロキシ-4-置換-
ベンズアルデヒドとを実施例1と同様の方法によ

-17-

-18-

二酸化(1)フッねされる化合物

-17-

化合物	構造式	融点(°C)	結晶の外観
10		250-252	淡黄色
11		145-147	淡绿色
12		163-164	淡绿色
13		195-195	淡黄色

本発明で使用する一般式(1)で表わされる、7-置換-2-スビロビラン誘導体を発色剤に用いて感圧複写紙を製造するには、当業界においてよく知られている米国特許第2,500,457号、および第2,300,458号の明細書に記載されている方法、すなわち複合コアセルベーションの現象を利用したマイクロカプセルの製造法が採用される。発色剤の使用量は一般に前記の塩化ベンゼン、ジエチルフタレート、トリオクチルホスフエート、ジベンジルベンゼン、ジベンジルトルエン、アルキルナフタリン、ナフチルアルキルアルコールなどの有機溶剤に対して0.5~5.0重量パーセントである。

本発明で使用する一般式(1)で表わされる7-置換-2-スビロビラン誘導体を発色剤として使用する感圧複写紙は、通常の発色剤を包含するマイクロカプセルを塗布した紙と顔色剤を塗布した紙との二種類の組合せ、あるいは発色剤を包含するマイクロカプセルと顔色剤とを同一紙面に塗布した紙のいずれかの形態においても使用できる。

-21-

特開昭55-44830(7)

次に実施例をあげて、一般式(1)で表わされる7-置換-2-スビロビラン誘導体を発色剤として用いた感圧複写紙について説明する。

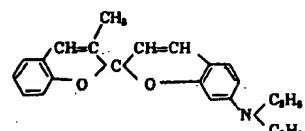
実施例 1

合成例1で製造された、7-ビロリジニルースビロ[2H-1-ベンゾビラン-2,5'-(3H)-ナフト(2,1-b)ビラン]、(化合物〔N a 1〕)2.0gをジアルキルナフタリン1.00gに溶解し、50℃の温度でアラビアゴム2.0gおよび水160gを加え乳化した。この乳化液に酸処理したゼラチン2.0gと水160gを加えかきまぜながら酢酸を加えPH5とした。次に水5.00gを加えコアセルベーション化を進行させ、上記化合物を溶解しているジアルキルナフタリンの油滴のまわりにゼラチン-アラビアゴムの薄厚液状膜を形成させ、PHを4.4としたのち、3.7gホルマリン水溶液4.0gを加え、上記液状膜を硬化し、10℃まで冷却して、次に水酸化ナトリウム水溶液を加えPH9とし、5~6時間放置してカプセル化を完全に進行させた。このカプセル化液をロールコ

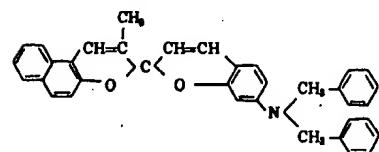
-22-

ーティング法により紙に塗布し乾燥すると、ほとんど無色の感圧複写シート〔A 1〕が得られた。同様にして化合物〔A 2〕~〔A 5〕を使用して、それぞれ感圧複写シート〔A 1〕~〔A V〕が得られた。更に比較のため、ドイツ国特許第2,232,364号記載の3'-メチル-7-ジエチルアミノ-2,2'-スビロビ[2H-1-ベンゾビラン]化合物〔A 14〕、特開昭50-15111号記載の2'-メチル-7-ジベンジルアミノ-スビロ[2H-1-ベンゾビラン-2,5'-(3H)-ナフト(2,1-b)ビラン]化合物〔A 15〕および2'-メチル-7-ジ-N-メチル-N-ジメチルフェニルアミノ-スビロ[2H-1-ベンゾビラン-2,5'-(3H)-ナフト(2,1-b)ビラン]化合物〔A 16〕を用い、上記の方法にてそれぞれ感圧複写シート〔A III〕、〔A IV〕および〔A VI〕が得られた。ただし、化合物〔A 15〕および〔A 16〕についてはアルキルナフタリンへの溶解度が悪いので各々1.5gずつを用いて、感圧複写シートをつくつた。これらの感圧複写シ

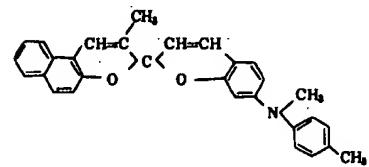
ートを用いて次の試験を行なつた。



対照の公知化合物〔A 14〕



対照の公知化合物〔A 15〕



対照の公知化合物〔A 16〕

① 感圧複写シート発色性能試験

これらの感圧複写シートを、顔色剤として活性粘土物質又は、酸性有機高分子化合物を塗布した下葉紙に密着させて加圧筆記し、下葉紙上に発色した部分の発色色相および発色濃度をマクベス反射濃度計 RD-514 型を用いて赤色フィルター（ラクテン #25）を通して測定した。その発色濃度を表-2 に示した。

特許昭55-44830(8)
表-2 感圧複写シート発色性能試験結果

感圧複写シート	活性粘土物質を塗布した下葉紙		酸性有機高分子化合物を塗布した下葉紙		
	発色色相	発色濃度	発色色相	発色濃度	
本発明の感圧複写シート	IV	青紫色	1.13	青色	1.02
	IV	青紫色	1.10	青色	0.98
	IV	暗青色	1.12	暗青色	0.99
	IV	青色	1.08	青色	1.00
	IV	青色	1.15	青色	1.04
	IV	青紫色	1.12	青色	1.01
対照の感圧複写シート	IV	明るい青色	0.97	明るい青色	0.87
	IV	明るい青色	0.105	明るい青色	0.96

(注) 対照の複写シートの単位面積当たりの化合物塗布量が本発明の感圧複写シートの $\frac{1}{4}$ 倍なので発色濃度を 4 倍し、本発明のものと比較した。

感圧複写シート（IV）～（IV）および（IV）と、活性粘土物質を塗布した下葉紙とでは発色濃度 $\frac{1}{4}$ 前後であり、酸性有機高分子化合物を塗布した下葉紙とでは発色濃度 1.0 前後であった。感圧複写シート（IV）および（IV）では、発色濃度が本発明で得られる発色濃度と比較して劣つていた。

② 感圧複写紙耐光試験

感圧複写シート（IV）～（IV）および（IV）～（IV）と顔色剤として活性粘土物質又は酸性有機高分子化合物を塗布した下葉紙に加圧筆記し、下葉紙の発色した部分にフェードオメーターで 30 分、60 分および 180 分間光を照射し、各々の時点での発色濃度をマクベス反射濃度計 RD-514 型を用いて赤色フィルター（ラクテン #25）を通して測定した。その結果を表-3 に示した。

表-3 感圧複写紙耐光試験結果

字数
字数

感圧複写シート	活性粘土物質を塗布した下葉紙 (酸性有機高分子化合物を塗布した下葉紙)					
	光照射前	30分	60分	180分	残存率	
本発明の感圧複写シート	IV	1.15 (1.02)	1.09 (0.99)	1.04 (0.97)	1.00 (0.80)	0.88 (0.78)
	IV	1.10 (0.98)	1.07 (0.95)	1.06 (0.91)	1.01 (0.78)	0.92 (0.80)
	IV	1.12 (0.99)	1.09 (0.92)	1.07 (0.87)	0.95 (0.70)	0.85 (0.71)
	IV	1.08 (1.00)	1.06 (0.95)	1.04 (0.91)	0.99 (0.74)	0.92 (0.76)
	IV	1.15 (1.04)	1.10 (0.94)	1.06 (0.88)	1.00 (0.70)	0.87 (0.67)
	IV	1.12 (1.01)	1.09 (0.95)	1.05 (0.91)	1.01 (0.77)	0.90 (0.76)
対照の複写シート	IV	0.97 (0.87)	0.92 (0.79)	0.88 (0.76)	0.69 (0.59)	0.71 (0.46)
	IV	1.05 (0.94)	1.04 (0.95)	1.01 (0.89)	0.96 (0.56)	0.91 (0.58)

* 残存率とは、フェードオメーターで 180 分光照射した後の発色濃度 / 光照射前の発色濃度である。

表-4 上質紙発色性試験結果

	感圧複写シート	上質紙	上質紙上発色濃度		感圧複写シート	上質紙	上質紙上発色濃度
本発明の感圧複写シート	感圧複写シート A I	0.06	0.09	対照の感圧複写シート A IV	感圧複写シート A XV	0.06	0.27
	感圧複写シート A II	0.06	0.09		感圧複写シート A XVI	0.06	0.08
	感圧複写シート A III	0.06	0.08		感圧複写シート A XVII	0.06	0.09
	感圧複写シート A IV	0.06	0.07				
	感圧複写シート A V	0.06	0.07				

感圧複写シート(A I)～(A V)および(A IV)に於て、活性粘土物質を塗布した下質紙の耐光性は高く、フェードオメーターで180分の光照射に對して発色濃度で約10%位しか低下していない。また、感性有機高合体を塗布した下質紙の耐光性はやや低く、発色濃度で20～50%低下しているが実用上問題はない。しかし感圧複写シート(A XV)では、活性粘土物質を塗布した下質紙で約50%、感性有機高合体を塗布した下質紙では実に50%以上の低下が認められる。また感圧複写シート(A XVII)では、活性粘土物質を塗布した下質紙では耐光性が良いが、一方、感性有機高合体を塗布した下質紙では約40%の低下が認められる。

④上質紙上の発色性試験

感圧複写シート(A I)～(A V)および(A IV)～(A XVII)を市販上質紙に密着させて加圧筆記したときの発色濃度をマクベス反射濃度計RD-544型用い赤色フィルター(ラクテン425)を通して測定し、その結果を表-4に示す。

-29-

-50-

圧複写シートよりも総合的にすぐれていることが認められた。

特許出願人 保土谷化学工業株式会社
富士写真フィルム株式会社

代理人 横沢 敏男

-81-

-193-